

PCT/JP 03/05042

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

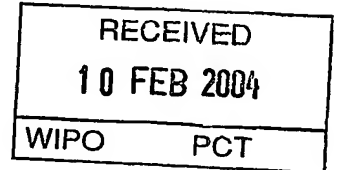
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月15日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-332672

[ST. 10/C]: [JP2002-332672]

出 願 人
Applicant(s): 栗田工業株式会社

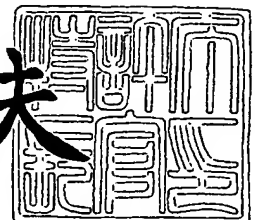


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
 【整理番号】 P-10838
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 B01D 61/48
 C02F 1/469

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社
 内

【氏名】 三輪 昌之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社
 内

【氏名】 佐藤 伸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社
 内

【氏名】 森部 隆行

【特許出願人】

【識別番号】 000001063

【氏名又は名称】 栗田工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086911

【弁理士】

【氏名又は名称】 重野 剛

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004787

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気脱イオン装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陰極と陽極との間に、複数のアニオン交換膜とカチオン交換膜とを交互に配列して濃縮室と脱塩室とを交互に形成し、該濃縮室及び脱塩室にイオン交換体を充填してなる電気脱イオン装置において、

該濃縮室内のイオン交換体のアニオン交換体／カチオン交換体充填比率が、該脱塩室のイオン交換体のアニオン交換体／カチオン交換体充填比率よりも大きいことを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項2】 請求項1において、複数の脱塩室及び濃縮室を有し、該濃縮室内のイオン交換体のアニオン交換体／カチオン交換体充填比率が75/25～95/5であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項3】 請求項1又は2において、該濃縮室のイオン交換体がイオン交換樹脂であり、アニオン交換樹脂の架橋度が3～8%で、カチオン交換樹脂の架橋度が5～10%であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項において、該脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する該脱塩室の通水水量 (L/h) の比が5以上であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項において、下記①、②の条件のうちの一方又は双方を満たすことを特徴とする電気脱イオン装置。

① 前記脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する該脱塩室に流入する炭酸負荷量 ($\text{mg-CO}_2/\text{h}$) が80以上である。

② 前記脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する該脱塩室に流入するシリカ負荷量 ($\text{mg-SiO}_2/\text{h}$) が8以上である。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれか1項において、電流密度が300mA/ dm^2 以上であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項において、該濃縮室内にアニオン交換樹脂が充填されており、該アニオン交換樹脂が熱安定性のアニオン交換樹脂であることを特徴とする電気脱イオン装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は電気脱イオン装置に係り、詳しくは、CO₂、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高くても、優れた脱塩性能、運転安定性を得ることができる電気脱イオン装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、半導体製造工場、液晶製造工場、製薬工業、食品工業、電力工業等の各種の産業ないし研究施設等において使用される脱イオン水の製造には、陽極と陰極との間に複数のアニオン交換膜及びカチオン交換膜を交互に配列して濃縮室と脱塩室とを交互に形成し、脱塩室にアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合イオン交換樹脂や、イオン交換繊維等のイオン交換体を充填した電気脱イオン装置が多用されている（特許第1782943号、特許第2751090号、特許第2699256号）。また、濃縮室の電気抵抗を低減し、必要電流を確保するために、濃縮室にイオン交換体を充填した電気脱イオン装置も提案されている（特開2002-205069号）。

【0003】

電気脱イオン装置では、脱塩室に流入したイオンはその親和力、濃度及び移動度に基づいてイオン交換体と反応し、電位の傾きの方向にイオン交換体中を移動し、更に膜を横切って移動し、すべての室において電荷の中和が保たれる。そして、膜の半浸透特性のため、及び電位の傾きの方向性のために、イオンは脱塩室では減少し、隣の濃縮室では濃縮される。即ち、カチオンはカチオン交換膜を透過して、また、アニオンはアニオン交換膜を透過して、それぞれ濃縮室内に濃縮される。このため、脱塩室から生産水として脱イオン水（純水）が回収される。

【0004】

電気脱イオン装置は効率的な脱塩処理が可能であり、イオン交換樹脂のような再生を必要とせず、完全な連続採水が可能で、極めて高純度の水が得られるという優れた効果を奏する。

【0005】

【特許文献1】

特許第1782943号

【特許文献2】

特許第2751090号

【特許文献3】

特許第2699256号

【特許文献4】

特開2002-205069号

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このような電気脱イオン装置では、CO₂、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合、即ち、被処理水中のCO₂、シリカ等の弱イオン成分の濃度が高い場合や、その処理量が多い場合には、得られる脱イオン水の水質（比抵抗）が悪くなり、また、経時により電気抵抗が上昇するなど、運転安定性も悪くなるという問題がある。

【0007】

なお、特開2002-205069号には、濃縮室にイオン交換体を充填することが提案されているが、特開2002-205069号では、必要電流の確保のために濃縮室にイオン交換体等の導電体を充填しており、このため、そのアニオン交換体／カチオン交換体充填比率については特に検討されておらず、特開2002-205069号の実施例では、脱塩室内と同様に、アニオン交換樹脂：カチオン交換樹脂＝7：3（体積比）の混合イオン交換樹脂を充填している。

【0008】

本発明は上記従来の問題点を解決し、CO₂、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができる電気脱イオン装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の電気脱イオン装置は、陰極と陽極との間に、複数のアニオン交換膜とカチオン交換膜とを交互に配列して濃縮室と脱塩室とを交互に形成し、該濃縮室及び脱塩室にイオン交換体を充填してなる電気脱イオン装置において、該濃縮室内のイオン交換体のアニオン交換体／カチオン交換体充填比率が、該脱塩室のイオン交換体のアニオン交換体／カチオン交換体充填比率よりも大きいことを特徴とする。

【0010】

電気脱イオン装置では、前述の如く、被処理水中のカチオンはカチオン交換膜を透過し、濃縮室内に濃縮されて除去され、また、被処理水中のアニオンはアニオン交換膜を透過して濃縮室内に濃縮されて除去されるが、このとき、除去されにくい CO_2 、シリカ等の弱イオン成分は、脱塩室内の水解離で発生した OH^- により HCO_3^- 、 HSiO_3^- の形態に変化し、濃縮室に排出される。

【0011】

アニオン交換膜の濃縮室近傍の界面では濃度分極によりアニオン成分が最も濃縮されるが、移動しにくい HCO_3^- 、 HSiO_3^- の濃度分極が大きくなりすぎると、電気抵抗が上昇したり、イオンが移動しにくくなることによる除去率の低下が起こってしまう問題がある。

【0012】

このとき、アニオン交換膜の濃縮室近傍の界面に反対電化のカチオン交換体が存在すると、アニオンの移動が遅くなるため、上記濃度分極はさらに発生しやすくなる。逆に、アニオン交換体が存在すると、アニオンの移動が速やかになり、濃度分極は発生しにくい。特に、本発明のように、濃縮室内のイオン交換体のアニオン交換体／カチオン交換体充填比率（以下「アニオン／カチオン比」と称す。）が脱塩室内のアニオン交換体のアニオン／カチオン比よりも大きいと、 HCO_3^- や HSiO_3^- を含めたアニオンの移動が速やかに起こるようになる。

【0013】

本発明の電気脱イオン装置は、複数の脱塩室及び濃縮室を有する電気脱イオン装置に好適であり、濃縮室内のイオン交換体のアニオン／カチオン比は、特に $75/25 \sim 95/5$ であることが好ましい。また、濃縮室のイオン交換体として

はイオン交換樹脂が好ましく、アニオン交換樹脂の架橋度が3～8%で、カチオン交換樹脂の架橋度が5～10%であり、アニオン交換樹脂は特に熱安定性のアニオン交換樹脂であることが好ましい。

【0014】

本発明の電気脱イオン装置は、 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができることから、脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する該脱塩室の通水水量 (L/h) の比が5以上である場合や、下記①及び／又は②の場合、

① 脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する脱塩室に流入する炭酸負荷量 ($\text{mg-CO}_2/\text{h}$) が80以上である。

② 脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する脱塩室に流入するシリカ負荷量 ($\text{mg-SiO}_2/\text{h}$) が8以上である。

であっても、電流密度 $300\text{mA}/\text{dm}^2$ 以上で脱塩性能、電気抵抗等の点で良好な結果を得ることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の電気脱イオン装置の実施の形態を詳細に説明する。図1は本発明の電気脱イオン装置の実施の形態を示す模式的な断面図である。

【0016】

この電気脱イオン装置は、電極（陽極11、陰極12）の間に複数のアニオン交換膜13及びカチオン交換膜14を交互に配列して複数の濃縮室15と脱塩室16とを交互に形成し、脱塩室16及び濃縮室15にそれぞれカチオン交換樹脂10Aとアニオン交換樹脂10Bとの混合イオン交換樹脂を充填したものである。17は陽極室、18は陰極室である。

【0017】

本発明では、濃縮室15に充填した混合イオン交換樹脂のアニオン／カチオン比を脱塩室16に充填した混合イオン交換樹脂のアニオン／カチオン比よりも大きくすることにより、前述の如く、 HCO_3^- や HSiO_3^- 等のアニオンの移

動を速やかにしてアニオン交換膜13近傍の濃度分極を防止する。しかし、濃縮室15内の混合イオン交換樹脂のアニオン／カチオン比が過度に大きいと、濃縮室15内のカチオン交換膜14側の濃縮面においてカチオンの濃度分極が発生してしまうため、濃縮室15内の混合イオン交換樹脂のアニオン／カチオン比は75／25～95／5、特に80／20～90／10とすることが好ましい。なお、このアニオン／カチオン比とは、アニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂が再生型である場合の体積比に相当する。

【0018】

図1の電気脱イオン装置では、濃縮室15内のイオン交換体としてイオン交換樹脂を用いているが、濃縮室15内に充填するイオン交換体としてはイオン交換樹脂に限らず、イオン交換繊維、グラフト交換体等を用いることも可能である。しかし、取り扱い性の点からイオン交換体としてはイオン交換樹脂を用いることが好ましい。また、イオン交換基を持たない不活性樹脂が一部混合していても良いが、この場合には、不活性樹脂を除いたイオン交換体のアニオン／カチオン比が上記範囲となるようにする。

【0019】

濃縮室15内に充填するイオン交換体としてイオン交換樹脂を用いる場合、イオン交換樹脂の架橋度はアニオン交換樹脂で3～8%、カチオン交換樹脂で5～10%程度とすることが好ましい。これはイオン交換樹脂の架橋度が小さいと強度が弱くなり、架橋度が大きいと電気抵抗が大きくなってしまうためである。

【0020】

濃縮室15内のイオン交換樹脂中のアニオン交換樹脂の比率が大きくなると、長期的の運転では、劣化が進み、電気抵抗が上がってしまうことがある。即ち、一般的に、例えば酸素存在下ではカチオン交換樹脂の酸化劣化よりも、アニオン交換樹脂の劣化が先に起こると考えられる。従って、濃縮室15内のアニオン交換樹脂の比率を高める場合、酸化劣化等にも強い樹脂である、熱安定性のあるアニオン交換樹脂を用いることが好適である。

【0021】

電気脱イオン装置の給水は、一般的に市水等の原水を活性炭、逆浸透膜分離（

RO) 処理した水が用いられ、その電気伝導度は $3 \sim 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 CO_2 濃度は $3 \sim 30 \text{ ppm}$ 、シリカ濃度は $0.2 \sim 1.0 \text{ ppm}$ 程度である。このような水の処理には、脱塩室 16 のイオン交換樹脂のアニオン/カチオン比は $60/40 \sim 70/30$ 程度とすることが望ましい。なお、脱塩室 16 内も、イオン交換樹脂に限らず、イオン交換繊維等の他のイオン交換体を充填しても良い。

【0022】

このような本発明の電気脱イオン装置では、従来の電気脱イオン装置と同様に、被処理水は濃縮室 15 及び脱塩室 16 に導入され、脱塩室 16 に流入した被処理水中のイオンのうち、カチオンはカチオン交換膜 14 を透過して、また、アニオンはアニオン交換膜 13 を透過して、それぞれ濃縮室 15 内に濃縮され、脱塩室 16 から生産水として脱イオン水が得られる。一方、濃縮室 15 からは、イオンが濃縮された濃縮水が流出する。

【0023】

なお、陽極室 17 及び陰極室 18 にも電極水が通液されており、一般に、この電極水としては、電気伝導度の確保のためにイオン濃度の高い濃縮室 15 の流出水（濃縮水）が通液されている。

【0024】

即ち、濃縮室 15 から流出するイオンが濃縮された濃縮水は、通常、一部が水回収率の向上のために、濃縮室 15 の入口側に循環され、一部が陽極室 17 の入口側に送給され、残部が系内のイオンの濃縮を防止するために排水として系外へ排出される。そして、陽極室 17 の流出水は、陰極室 18 の入口側へ送給され、陰極室 18 の流出水は排水として系外へ排出される。

【0025】

このような処理において、前述の濃縮室 15 のアニオン交換膜 13 の濃縮面の濃度分極、特に CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の濃度分極は、脱塩室 16 に流入する CO_2 、シリカ等の弱イオン成分が多いほど、また脱塩室 16 からアニオン交換膜 13 面を通して濃縮室 15 に移動する CO_2 、シリカ等の成分が多いほど、また電流密度が大きいほど発生しやすい。

【0026】

しかし、濃縮室 15 のイオン交換体のアニオン／カチオン比を脱塩室 16 のイオン交換体のアニオン／カチオン比よりも大きくした本発明の電気脱イオン装置では、これらの弱イオン成分の負荷が高くても、脱塩性能、運転安定性に優れた電気脱イオン装置とすることができる。例えば、脱塩室 16 のアニオン交換膜 13 の有効面積 (dm^2) に対する脱塩室 16 に流入する炭酸負荷量 ($\text{mg-CO}_2/\text{h}$) が 80 以上、さらには 250～300、脱塩室 16 のアニオン交換膜 13 の有効面積 (dm^2) に対する脱塩室に流入するシリカ負荷量 ($\text{mg-SiO}_2/\text{h}$) が 8 以上、さらには 15～25、電流密度が $300\text{mA}/\text{dm}^2$ 以上、さらには $600\sim 1200\text{mA}/\text{dm}^2$ としても、脱塩性能、電気抵抗等の観点で安定した電気脱イオン装置が得られるため、電気脱イオン装置をより一層小型化することができ、経済面においてもきわめて有効である。

【0027】

なお、本発明の電気脱イオン装置にあつては、陽極室 17 や陰極室 18 にもイオン交換樹脂等のイオン交換体や導電体を充填しても良い。

【0028】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0029】

実施例 1

8 枚の脱塩室（有効幅 250 mm、高さ 400 mm、厚さ各 5 mm）で構成される電気脱イオン装置（処理水量 $1000\text{L}/\text{h}$ ）の脱塩室及び濃縮室（厚さ 2.5 mm）にそれぞれ下記の混合イオン交換樹脂を充填したものに、市水を活性炭、RO 処理した水を通水した。この給水の水質は、電気伝導度： $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 CO_2 濃度：20 ppm、 SiO_2 濃度：1 ppm で、水温は 10°C であった。また、この電気脱イオン装置の脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) は 10dm^2 であった。

【0030】

脱塩室：アニオン交換樹脂／カチオン交換樹脂＝7／3（体積比）の混合イオン交換樹脂

濃縮室：アニオン交換樹脂／カチオン交換樹脂が表 1 に示す比率の混合イオン交換樹脂

【0031】

脱塩室の入り口水量を 1000 L/h、濃縮室の入り口水量を 400 L/h とし、濃縮室から流出した濃縮水のうち 200 L/h を系外へ排出し、50 L/h を陽極室及び陰極室に順次通水して系外へ排出した。濃縮水の残部は濃縮水の入口側へ循環した。

【0032】

電流は 8 A の条件で 1 ヶ月通水を行った。このときの通水条件は下記の通りであったが、1 ヶ月後の生産水の比抵抗及び運転電圧は表 1 に示す通り、初期から変化なく安定していた。

【0033】

脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する脱塩室通水水量 (L/h) の比 = 12.5

脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する脱塩室に流入する炭酸負荷量 ($\text{mg-CO}_2/\text{h}$) = 250

脱塩室のアニオン交換膜の有効面積 (dm^2) に対する脱塩室に流入するシリカ負荷量 ($\text{mg-SiO}_2/\text{h}$) = 12.5

電流密度 (mA/dm^2) = 800

【0034】

実施例 2～4、比較例 1

濃縮室に充填する混合イオン交換樹脂のアニオン／カチオン比を表 1 に示す通りとしたこと以外は実施例 1 と同様にして通水を行い、通水 1 ヶ月後の生産水の比抵抗と運転電圧を表 1 に示した。

【0035】

【表 1】

		濃縮室に充填したイオン交換樹脂 のアニオン/カチオン比 アニオン交換樹脂:カチオン交換樹脂 (体積比)	通水1ヶ月後	
			生産水の 比抵抗 (MΩ・cm)	運転電圧 (V)
実施例	1	8:2	15	86
	2	9:1	14	86
	3	7.5:2.5	15	90
	4	9.5:0.5	14	88
比較例	1	7:3	12	126
	2	6:4	11	134

【0036】

表1より、濃縮室に充填するイオン交換樹脂のアニオン/カチオン比を脱塩室に充填するイオン交換樹脂のアニオン/カチオン比よりも大きくすることにより、特に、濃縮室のアニオン交換樹脂:カチオン交換樹脂の体積比を8:2~9:1とすることにより、 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができることが分かる。

【0037】

【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明によれば、 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができる電気脱イオン装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

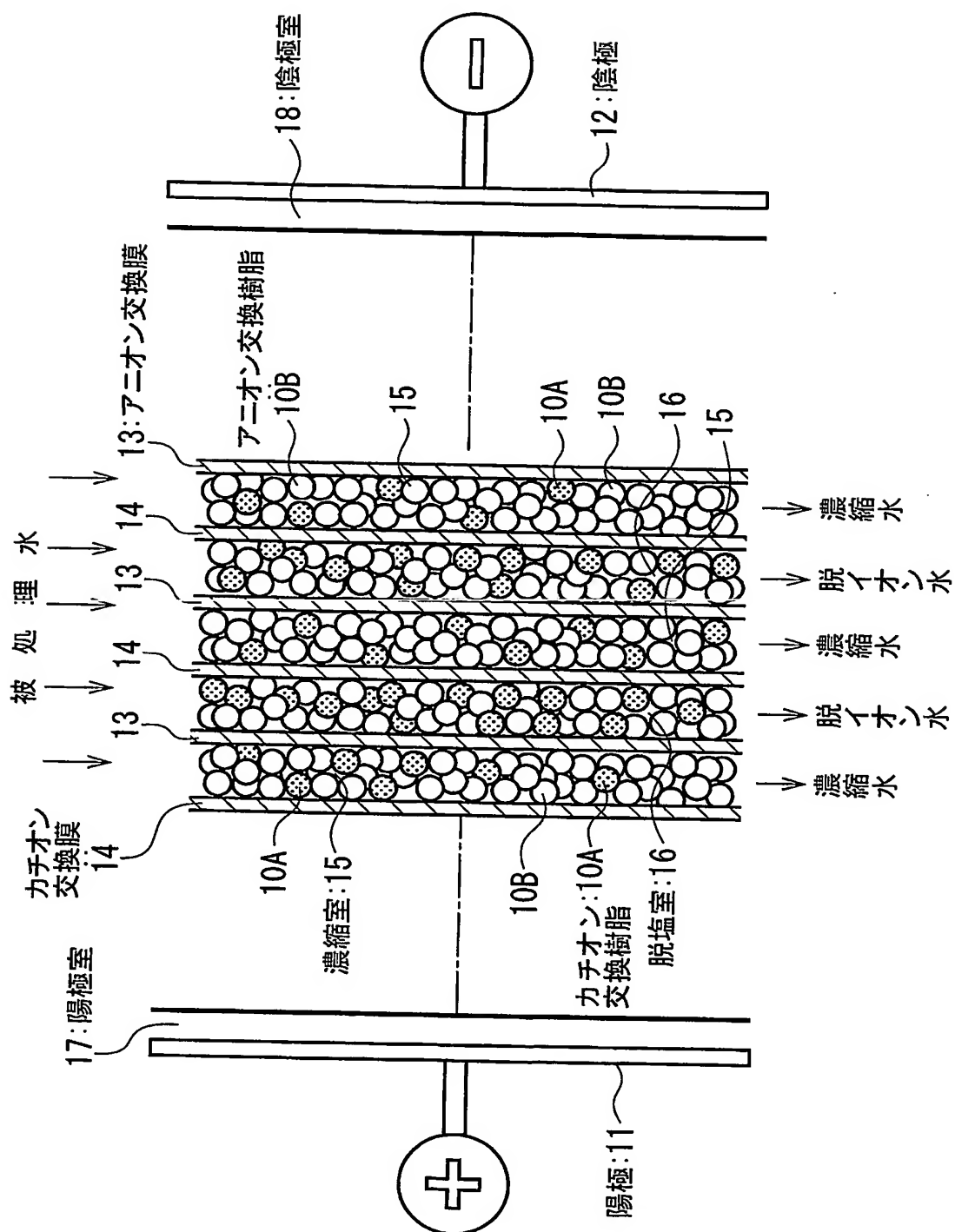
【図1】

本発明の電気脱イオン装置の実施の形態を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

- 10A カチオン交換樹脂
- 10B アニオン交換樹脂
- 11 陽極
- 12 陰極
- 13 アニオン交換膜
- 14 カチオン交換膜
- 15 濃縮室
- 16 脱塩室
- 17 陽極室
- 18 陰極室

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 CO_2 、シリカ等の弱イオン成分の負荷が高い場合でも、優れた脱塩性能と運転安定性を得ることができる電気脱イオン装置を提供する。

【解決手段】 陰極 12 と陽極 11 との間に、複数のアニオン交換膜 13 とカチオン交換膜 14 とを交互に配列して濃縮室 15 と脱塩室 16 とを交互に形成し、濃縮室 15 及び脱塩室 16 にイオン交換体を充填してなる電気脱イオン装置。濃縮室 15 内のイオン交換体のアニオン交換体／カチオン交換体充填比率が、脱塩室 16 内のイオン交換体のアニオン交換体／カチオン交換体充填比率よりも大きい。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-332672
受付番号	50201732814
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年11月15日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 2 6 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 6 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 3 丁目 4 番 7 号

氏 名

栗田工業株式会社